

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06271659 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 09 . 94**

(51) Int. Cl.

C08G 64/04
C08G 64/30

(21) Application number: **05057350**

(22) Date of filing: **17 . 03 . 93**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **KOMIYA KYOSUKE**

(54) **PRODUCTION OF CRYSTALLINE AROMATIC
POLYCARBONATE PREPOLYMER AND
PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a desired aromatic polycarbonate having high quality by producing a crystalline aromatic polycarbonate prepolymer having a specific ratio (OH%) of terminal hydroxyl group and subjecting the prepolymer to solid-phase polymerization.

CONSTITUTION: An amorphous aromatic polycarbonate prepolymer is treated with a crystallization solvent containing dihydroxydiaryl compound or a diaryl carbonate to obtain a crystalline aromatic polycarbonate prepolymer having a prescribed OH% and the prepolymer is subjected to solid-phase polymerization to produce an aromatic polycarbonate.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271659

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 C 64/04	N P T	9362-4 J		
64/30	N P U	9362-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平5-57350	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成5年(1993)3月17日	(72)発明者	小宮 強介 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造方法及び芳香族ポリカーボネートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 所望の末端ヒドロキシ基の割合(OH%)を有する結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得、このプレポリマーを固相重合する事により、所望の高品質な芳香族ポリカーボネートを製造する。

【構成】 非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、ジヒドロキシジアリアル化合物またはジアリアルカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理し、所望のOH%を有する結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得、このプレポリマーを固相重合して芳香族ポリカーボネートを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、ジヒドロキシジアリール化合物、またはジアリールカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理することを特徴とする、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造方法。

【請求項2】 非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、ジヒドロキシジアリール化合物、またはジアリールカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理することにより結晶性ポリカーボネートプレポリマーを得、次いで該結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを固相重合することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネートの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

【0003】 しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム、及び溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。

【0004】 一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換する溶融法が以前から知られている。溶融法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、高温高真空中で反応させなければならないことから、生成するポリカーボネートのカラーが悪く、分岐しやすく、また、高分子量がつくりにくいという問題を有している。

【0005】 本発明者らは、塩素化合物などを全く含まない高品質の芳香族ポリカーボネートが、固相重合によって製造できる新しい方法を見だし、先に特許出願した(特開平1-158033号公報)。この方法は、末端ヒドロキシル基と末端アリールカーボネート基を有する実質的に非晶性のポリカーボネートプレポリマーを結晶化させ、ついで、この結晶性ポリカーボネートプレポリマーを固相重合させるものである。

【0006】 結晶性ポリカーボネートプレポリマー中の末端ヒドロキシル基と末端アリールカーボネート基の割合は、固相重合速度や、固相重合で得られる芳香族ポリカーボネートの品質をコントロールする上で非常に重要である。例えば、末端ヒドロキシル基の少ないエンジニアリングプラスチックとして好適な芳香族ポリカーボネートを得るためには、結晶性ポリカーボネートプレポリマー中の末端ヒドロキシル基の割合(OH%)が50%より少ないことが必要である。しかしながら、結晶性ポリカーボネートプレポリマーのOH%が少なすぎる場合には、固相重合に非常に長い時間を要したり、実質的に分子量が頭打ちになったりする。

【0007】 また、特に、非常に分子量の高い重合体を合成するためには、結晶性ポリカーボネートプレポリマーのOH%は、できるだけ50%に近いことが好ましい。一方、両末端が実質的にヒドロキシル末端になっているポリマーは、反応性ポリマーとして好適であるが、この場合は固相重合により所定の数平均分子量に達したとき、実質的に両末端がヒドロキシル基となるよう、結晶性ポリカーボネートプレポリマーのOH%を狭い範囲に厳密にコントロールしなければならない。

【0008】 プレポリマー中のOH%をコントロールする方法として、本出願人は、ジヒドロキシジアリール化合物と、ジアリールカーボネートを溶融下で反応させて芳香族ポリカーボネートを製造する際、OH%が所望の値となるように、所定量のジヒドロキシジアリール化合物またはジアリールカーボネートを追加する方法を先に開示した(特開平3-252421号公報)。

【0009】 また、特開平4-285632号公報には、両末端がヒドロキシル基のポリカーボネートオリゴマーとジアリールカーボネートの混合物、または、両末端がアリールカーボネート基のポリカーボネートオリゴマーとジヒドロキシジアリール化合物の混合物などを、結晶化して所望のOH%の結晶性ポリカーボネートオリゴマーを得、しかるのち固相重合する方法が開示されている。この方法では、両末端がヒドロキシル基だけ、またはアリールカーボネート基だけの特殊なオリゴマーが必要である。また、結晶化する方法として、(1)オリゴマーの混合物の溶液の濃縮、(2)せん断による結晶化、(3)結晶化した物質によるドーピング、(4)沈澱材による沈澱などが開示されている。混合物の溶液から結晶化させる(1)、(3)、(4)などの方法は、製造したオリゴマーをわざわざ溶解する工程が必要な上、オリゴマーを溶解するような溶媒は、一般に乾燥の際完全に留去するのが困難であるというデメリットがある。また、混合物を溶融下で結晶化させる(2)のような方法では、固相重合に有利な固相重合速度の大きいプレポリマーを製造することは困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、結晶性ポリ

カーボネートプレポリマーのOH%を容易に制御する方法を提供し、かつ得られたプレポリマーを用いて、所望の高品質の芳香族ポリカーボネートを有利に固相重合する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、末端ヒドロキシル基の割合(OH%)を制御した結晶性ポリカーボネートプレポリマー、及びそれを用いた芳香族ポリカーボネートの製法について鋭意検討を進めた結果、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造する際に結晶化溶媒の中にジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートを含有させる事によって、容易にその目的を達成できる事を見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち本発明は、(1) 非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、ジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理することと特徴とする結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造方法、および(2) 非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、ジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理することにより結晶性ポリカーボネートプレポリマーを得、次いで該結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを固相重合することと特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

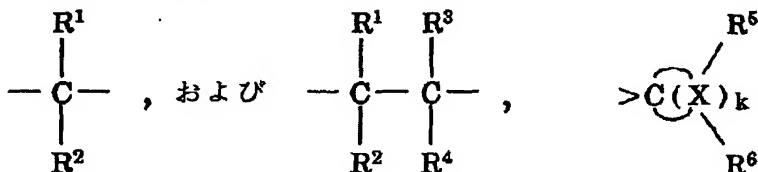
【0013】本発明の方法によれば、任意のOH%を有する非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーから、所望のOH%を有する結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを結晶化と同時に容易に製造することが可能である。以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられる非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、通常、下記化1で示される繰り返し単位からなっており、その末端基は、通常、芳香族基に直結したヒドロキシル基(-OH)と、下記化2のアリールカーボネート基からなっている。

【0014】

【化1】



【0015】(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)*



【0023】(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、各々

*【0016】

【化2】



【0017】(式中、Ar'は1価の芳香族基を表

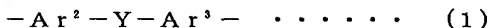
す。)本発明のプレポリマーにおいて、ArおよびAr'は単一種類のものからなるものであっても良いし、2種類以上のものからなるものであっても良い。プレポリマー中の末端基の存在比率は、プレポリマーの数平均分子量などによって変化するが、下記数1で表される末端ヒドロキシル基の割合(OH%)は、通常、5~95%の範囲であり、好ましくは10~90%の範囲である。

【0018】

【数1】

$$\frac{[-\text{OH}]}{[-\text{OH}] + [-\text{O-C(=O)-O-Ar'}]} \times 100$$

【0019】2価の芳香族基Arは、好ましくは例えば、式(1)で示される2価の芳香族基である。



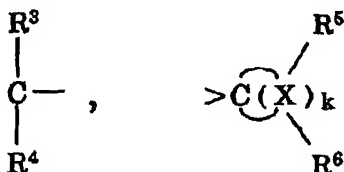
(式中、Ar²およびAr³は、各々独立に炭素数5~30を有する2価の炭素環式または複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1~30を有する2価のアルカン基を表す。)2価の芳香族基Ar²、Ar³において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

【0020】複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成窒素原子または酸素原子または硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。2価の芳香族基Ar²、Ar³は、例えば、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は上述のとおりである。

【0021】2価のアルカン基は、例えば、下記化3で示される有機基である。

【0022】

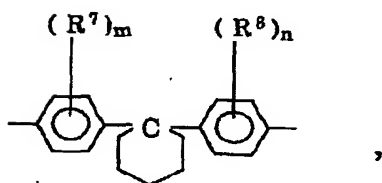
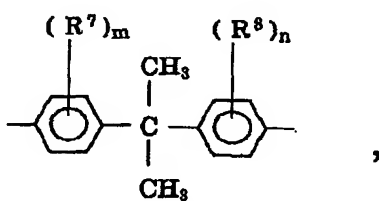
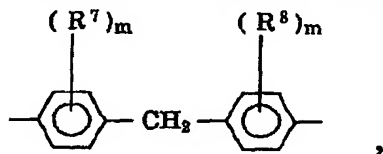
【化3】



独立に水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~

5

10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基、環構成炭素数5～10の炭素環式芳香族基、炭素数6～10の炭素環式アラルキル基を表す。kは3～11の整数を表し、 R^5 および R^6 は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数1*



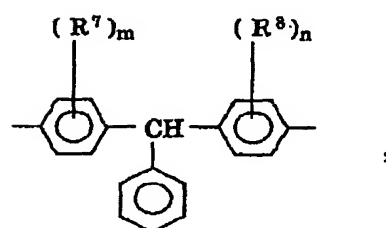
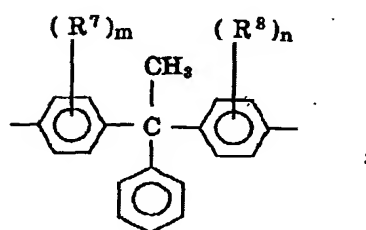
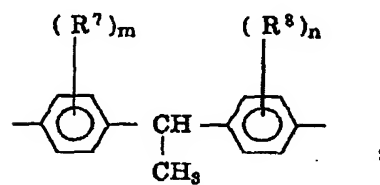
【0025】

6

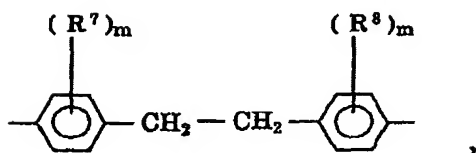
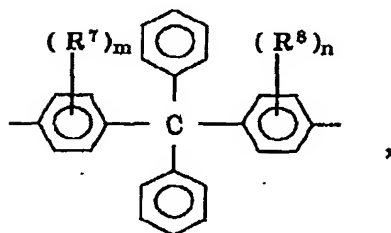
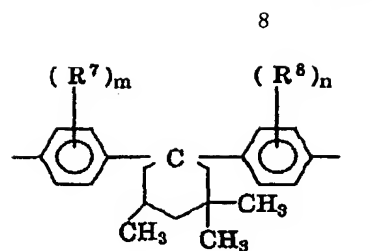
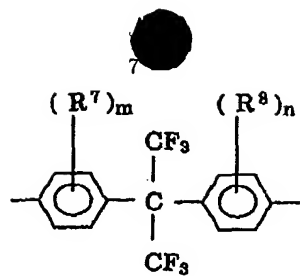
*～6のアルキル基であり、Xは炭素である。)このような2価の芳香族基としては、例えば、下記化4及び化5で示されるものが挙げられる。

【0024】

【化4】



【化5】



【0026】（式中、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であつて、 m および n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであつても良いし、 n が2～4の場合には各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであつても良い。）さらに、2価の芳香族基 Ar は、式（2）で示されるものであつても良い。

【0027】

*

* $-Ar^2-Z-Ar^3-$ (2)

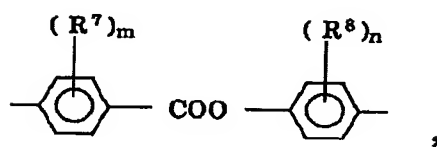
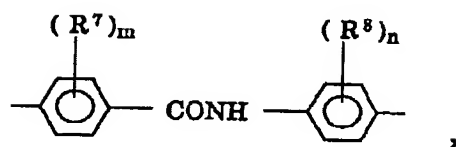
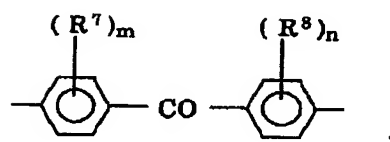
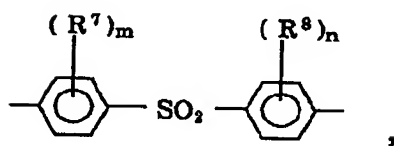
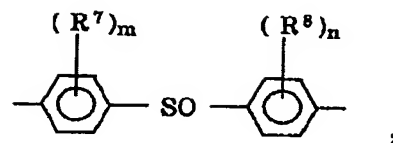
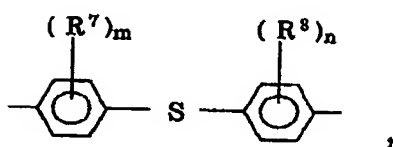
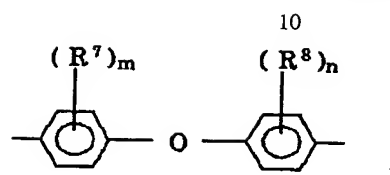
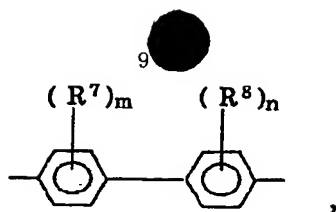
30 （式中、 Ar^1 、 Ar^2 は前述の通りで、 Z は単結合、または $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO^2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^1)-$ などの2価の基を表す。ただし、 R^1 は前述のとおりである。）このような2価の芳香族基としては、例えば、下記化6および化7で示されるものが挙げられる。

【0028】

【化6】

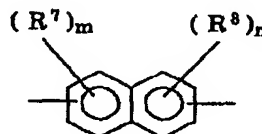
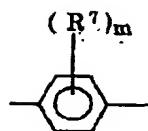
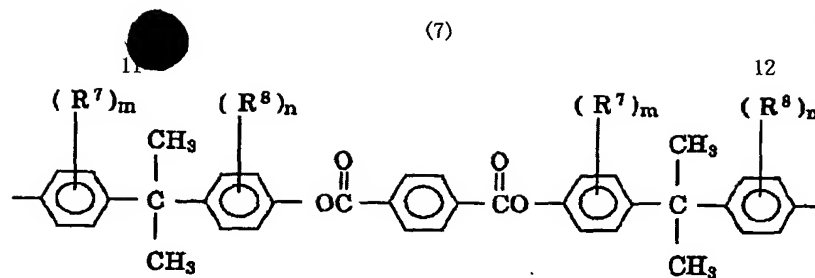
(6)

特開平6-271659



【0029】

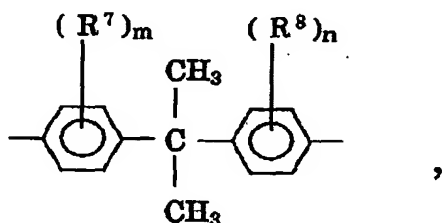
【化7】



【0030】(式中、 R^7 、 R^8 、 m および n は、前述のとおりである。)本発明のプレポリマーにおいて特に好ましいのは、ビスフェノールA及び置換ビスフェノールAの残基である下記化8で示される基がAr全体の85～100モル%含んでいる場合である。

【0031】

【化8】



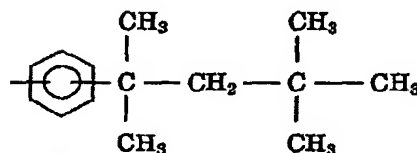
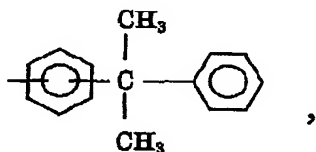
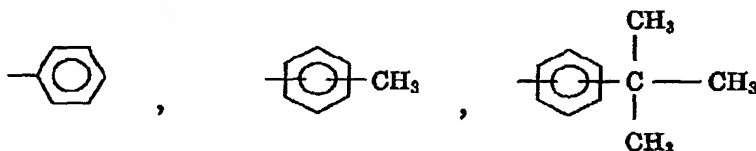
【0032】なお、本発明のプレポリマーは、Ar全体 30
に対して約0.01～3モル%の範囲内で、3価の芳香*

* 族基を含んでも良い。また、前記化2におけるAr¹は、1価の炭素環式または複素環式芳香族基を表すが、このAr¹において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

【0033】1価の芳香族基Ar¹の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましいAr¹としては、例えば、下記化9に示される芳香族基などが挙げられる。

【0034】

【化9】



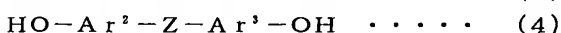
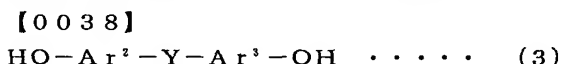
【0035】本発明で用いられる非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、数平均分子量が通常1000～15000のものである。数平均分子量が1000より小さいものは、固相重合時間が長くなって好ましくないし、また、固相重合時の融着も起こり易いので好ましくない。一方、15000より大きくしても固相重合に特段のメリットを与えない。より好ましい数平均分子量 50

の範囲は1500～10000である。さらにより好ましい範囲は2000から8000である。

【0036】本発明で用いられる非晶性ポリカーボネートプレポリマーの合成法としては特に限定はなく、下記の種々の方法で合成される。すなわち、エステル交換法により、ビスフェノールAなどのビスフェノールとジアリールカーボネートの溶融重合により合成する方法、末

端停止剤としてフェノールや α -ブチルフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物の存在下にビスフェノールとホスゲンとを界面重縮合させて合成する方法、ビスフェノールとジアリールカーボネートのモル比1:2の縮合物をあらかじめ合成しておき、これとビスフェノールを熔融重合する方法、界面重縮合においてビスフェノールに対して過剰のホスゲンとフェノールを反応させて得られるフェニルカーボネート末端ポリカーボネートオリゴマーに、新たにビスフェノールを加えて熔融重合する方法等が挙げられる。

【0037】本発明において、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、ジヒドロキシジアリール化合物、またはジアリールカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理することにより、所望の末端ヒドロキシル基の割合(OH%)を有する結晶性ポリカーボネートプレポリマーを得ることができる。ジヒドロキシジアリール化合物は、例えば式(3)、式(4)で表される。

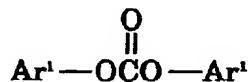


Ar^2 および Ar^3 は、前述のとおりである。ジヒドロキシジアリール化合物は、単一種類であっても良いし、2種類以上組み合わせてもかまわない。

【0039】特に好ましいのは、ビスフェノールAおよび置換ビスフェノールAである。ジアリールカーボネートは、下記化10で表される。

【0040】

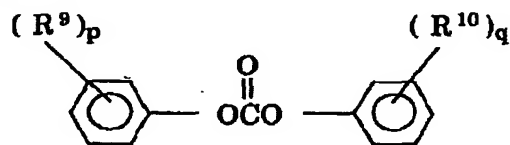
【化10】



【0041】(式中、 Ar^1 は、前述のとおりである。)ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化11で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げる事ができる。

【0042】

【化11】



【0043】(式中、 R^9 および R^{10} は、各々独立に水素原子、炭素数1~10を有するアルキル基、炭素数1~10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5~10のシクロアルキル基またはフェニル基を示し、 p および q は1~5の整数で、 p が2以上の場合には、各 R^9 はそれぞれ異なるものであっても良いし、 q が2以上の場合には、各 R^{10} は、それぞれ異なるものであっても良い。)このジフェニルカーボネート類の中でも、未置換

のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ α -ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

【0044】これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。本発明の結晶化溶媒としては、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを完全には溶解せず、かつ非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーの結晶化を促進するような溶媒であれば良く、この条件を満たす、単一溶媒でも混合溶媒でもかまわない。

【0045】単一溶媒の例としては、酢酸エチル等のエステル類；ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。また、結晶化の温度条件にもよるが、ヘキサン、オクタン等の炭化水素類；シクロヘキサン等の環式炭化水素類等も結晶化溶媒として使用できる。このうち、アセトンは比表面積の大きい結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造できるので、特に好ましい。

【0046】本発明で非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを結晶化するにあたっては、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーのOH%を、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーのOH%より高くしたい場合にはジヒドロキシジアリール化合物を、また、低くしたい場合にはジアリールカーボネートを含有する結晶化溶媒が用いられる。

【0047】結晶化溶媒に含有されるジヒドロキシジアリール化合物およびジアリールカーボネートの量は、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対して0.001~1.5モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは0.01~1モルの範囲である。0.001モルより少ない場合には、所望のOH%とするための効果が小さく、また1.5モルより多い場合には、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー中のジヒドロキシジアリール化合物およびジアリールカーボネートの分散が悪くなり、好ましくない。

【0048】本発明において、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーをジヒドロキシジアリール化合物、またはジアリールカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理する方法に特に制限はないが、通常、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを該結晶化溶媒中で攪はんし、スラリー状態で結晶化させる方法や、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーと該結晶化溶媒を混合機や混練機を用いて混合、混練しながら結晶化する方法等が好ましい。スラリー状態で結晶化する場合には、ワーリングブレンダー等の高速攪拌羽根を有する装置や、カッター付き渦巻ポンプを備えた装置等が用いられる。また、混合機や混練機を用いて結晶化する場合、一般に

混合機、混練機と呼ばれる機器（粉体工業便覧、日刊工業新聞社、644～648ページに記載の機器など）が使用でき、具体例としては、コーンブレンダー、リボンブレンダー、ショベルミキサー、パグミキサーヘンシェルミキサー、プラベンダー、2軸混練機などが挙げられる。

【0049】この場合、結晶化溶媒で処理される非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、固体状、熔融状のいずれでもよく、また、その形状は、繊維状、ストランド状、フィルム状、小粒状等のものが好ましい。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーに対する結晶化溶媒の量は、通常、該プレポリマーの重量に対して0.1～20倍、好ましくは、0.15～10倍、さらに好ましくは、0.2～5倍の範囲である。結晶化溶媒の量が多すぎる場合には、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー中のジヒドロキシジアルキル化合物およびジアルキルカーボネートの分散が悪くなり、好ましくない。

【0050】非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーをジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理する温度は、通常-10～200℃の範囲で選ばれる。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーをジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートを含有する結晶化溶媒で処理した後、溶媒を除去する方法としては、遠心分離や、加圧または真空ろ過、乾燥、及びこれらを組み合わせた方法等が用いられる。ジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートを除去せず、溶媒だけを除去できる方法が好ましく、特に好ましい方法は、乾燥である。

【0051】本発明の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを結晶化溶媒で処理することにより、粉末状、顆粒状等の形状で得ることができる。これら粉末状、顆粒状の結晶性ポリカーボネートプレポリマーは、さらに公知の方法でペレット状、球状、円柱状等に成形した状態で得ることもできる。このような、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーの成形体は、固相重合時の固着現象を防ぐ意味で有利である。

【0052】本発明の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーの化学的な構造は、通常、先に述べた非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーとジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートが混合された構造である。また、結晶化の条件によっては、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーとジヒドロキシジアルキル化合物、またはジアルキルカーボネートが部分的にエステル交換し、反応した構造をとる場合もある。

【0053】本発明の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーの結晶化度は、X線回折法で測定した値が、

通常10～50%のものが好ましい。次に本発明の固相重合による芳香族ポリカーボネートの製造方法に付いて説明する。本発明の固相重合は、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを加熱する事によって実施されるが、該固相重合反応を実施する際の反応温度 T_p (℃) 及び反応時間については、結晶性プレポリマーの種類

(化学構造分子量等)や形状、結晶性プレポリマー中の触媒の有無や種類や量、必要に応じて追加される触媒の種類や量、結晶性プレポリマーの結晶化の度合いや結晶の熔融温度 T_m (℃)の違い、目的とする芳香族ポリカーボネートの必要重合度、あるいは他の反応条件等によって異なるが、結晶性プレポリマーのガラス転移温度以上で、かつ固相重合中に結晶性プレポリマーが固着しないで固相重合を保つ範囲の温度である事が必要である。

【0054】重合の進行とともに、結晶性プレポリマーの融点は一般的に上昇するので、重合の進行とともに、重合温度を上げて行くのは一つの好ましい方法である。好ましくは、 $T_m - 50 \leq T_p < T_m$ (式中、 T_p 、および T_m は前記の通りである。)で示される範囲の温度において、1分～100時間、好ましくは0.1～50時間程度加熱する事により、固相重合反応が行われる。このような温度範囲としては、例えば、ビスフェノールAのポリカーボネートを製造する場合には、約150～260℃が好ましく、特に約180～230℃が好ましい。

【0055】固相重合工程においては、重縮合反応によって副生してくる芳香族モノヒドロキシ化合物および/またはジアルキルカーボネートを系外に抜き出す事によって、その反応が促進される。そのための方法としては、減圧下に反応を行う方法と、不活性ガスを導入して上記縮合副生物をこれらのガスを随伴させて除去する方法、およびこれらを併用した方法が好ましく用いられる。

【0056】ここでいう不活性ガスとは、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等のいわゆる不活性ガスだけでなく、低級炭化水素ガスやアセトンなどの固相重合に不活性なガスをいう。また、同伴用の不活性ガスを導入する場合には、これらのガスを反応温度付近に加熱しておく事が好ましい。本発明の好ましい実施態様として、上記のようなガスを導入して、ガスの流通下に行う方法があるが、この際のガス量は、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1g当たり0.1～50NL/hrである事が好ましい。

【0057】不活性ガスを導入して固相重合を行う場合、使用後の不活性ガスは、再使用せずに排出する事もできるが、コスト高になるので、通常、これらの不活性ガスは再使用に供される。本発明の固相重合を実施する際、固相重合装置の形式は、回分式、連続式、およびこれらを併用した方式のものなどいずれの方法のものであってもよく、例えば、タンブラー型、キルン型、パドル

ドライヤー型、スクリーコンベアー型、振動型、流動床型、固定床型、移動床型等が挙げられる。

【0058】本発明の固相重合反応は、触媒を添加しなくても充分な速度で進行させる事ができ、これがもっとも好ましい態様であるが、さらに反応速度を高める目的で触媒を使用する事ができる。しかしながら、このような触媒は、通常の場合、最終製品である芳香族ポリカーボネートの中にそのまま残存し、このような残存触媒がポリマー物性（例えば、色、耐熱性、耐熱水性、耐侯性など）に悪影響を及ぼす場合が多いので、触媒の使用量はできるだけ少ない方が好ましい。

【0059】本発明の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造するときに重合触媒を使用したならば、通常、得られた該プレポリマー中に触媒が残存するので、新たに触媒を加える必要もない。しかし、結晶化処理時に、触媒が除去されたり、活性活性が低下している場合もあるので、その際には、必要に応じて適当な触媒を加える事もできる。すなわち、液状または気相状態にした触媒成分を該結晶性プレポリマーに加える事もできる。

【0060】このような重合触媒としては、この分野で用いられている重縮合触媒であれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ （Arはアリール基）などのアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニルなどのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルエチルエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結

合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛および有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシドまたはアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

【0061】これらの触媒は、1種でもよいし、2種以上を用いる事もできる。本発明で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、6000～200000の範囲である。高分子量の芳香族ポリカーボネートを固相重合で製造する為には、結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーのOH%を約50%にコントロールする事が好ましいが、本発明の方法によりその目的を達成できる。

【0062】本発明の固相重合により分子量が高められていくにしたがって、通常、ポリマーのOH%は変化する。所望の分子量の芳香族ポリカーボネートのOH%を所望の値にするためには、固相重合に先立つ結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーのOH%を厳密にコントロールする事が必要であるが、本発明の方法によりその目的を達成する事も可能である。

【0063】

【実施例】以下に、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（以下、Mnと略す）、または重量平均分子量（以下、Mwと略す）である。

【0064】また、プレポリマーおよび芳香族ポリカーボネート中の末端基であるヒドロキシル基とアリールカーボネート基の割合は、高速液体クロマトグラフィーによる測定またはA. Horbachらの方法〔フェノール性OH基の定量方法で、プレポリマーまたはポリマーを酢酸酸性塩化メチレンに溶解させた後、 TiCl_4 を加え、生成した赤色錯体を546nmの波長の光で比色定量する方法、Makaromol. Chem., 88, 215 (1965)〕で測定したものである。

【0065】

【実施例1】ビスフェノールA 91.2g、ジフェニルカーボネート90.5gを攪拌装置、ガス導入口、ガス吸引口付きの500mlの三つ口フラスコに入れ、減圧脱気、乾燥窒素導入を数回繰り返した後、該フラスコを190℃の油浴に入れ、内容物を熔融後、減圧脱気、乾燥窒素導入を行った。ついで浴温を4時間かけて23

0℃に上げ、かき混ぜ下に、乾燥窒素を12Nl/hrで導入して、生成してくるフェノールを留出させた。1時間後に、反応系を減圧にし、1~5mmHgで約15分間かき混ぜる事によって、フェノールおよびジフェニルカーボネートを留出させた。この結果得られた無色透明な非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー100gをフラスコより取り出し、粉碎した。このプレポリマーのMnは3900、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は42/58であった。このプレポリマー50gに、ジフェニルカーボネートを2.5Wt%含有するアセトン22gを含浸させ、混練して結晶化させた後乾燥し、白色の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中のジフェニルカーボネートの量は0.2モルである。この結晶性プレポリマーのMnは3300、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は35/65であった。

【0066】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、撹はん装置、ガス導入口、ガス吸引口付きの500mlの三口フラスコで固相重合を行った。重合条件は、結晶性ポリカーボネートプレポリマー40gに対し窒素を4Nl/hrで供給し、1mmHg下220℃で行った。重合時間12時間で、Mw29000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は4/96の、末端ヒドロキシル基の少ない耐熱性の良好な芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0067】

【比較例1】結晶化溶媒として、ジフェニルカーボネートを含有しないアセトンを用いるほかは、実施例1と全く同様にして結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。この結晶性プレポリマーのMnは3900、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は42/58であった。

【0068】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、重合時間以外は実施例1と全く同様に固相重合を行った。重合時間7時間で、実施例1と同様Mw29000の芳香族ポリカーボネートが得られたが、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は28/72であり、実施例1より末端ヒドロキシル基の割合は高くなった。本比較例は、Mwが29000で、なおかつ末端ヒドロキシル基の少ない芳香族ポリカーボネートを得るには、本比較例の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーは適さない事を示している。

【0069】

【実施例2】結晶化溶媒として、ビスフェノールAを2.1Wt%含有するアセトンを用いるほかは、実施例1と全く同様にして結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポ

リマー1モルに対する、アセトン中のビスフェノールAの量は0.16モルである。この結晶性プレポリマーのMnは3400、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は50/50であった。

【0070】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例1と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw61000の高分子量の芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0071】

【比較例2】比較例1と同様の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例2と全く同様に固相重合を行ったところ、実施例2より分子量の低いMw42000の芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0072】

【実施例3】結晶化溶媒として、ジフェニルカーボネートを0.6Wt%含有するアセトンを用いるほかは、実施例1と全く同様にして結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中のジフェニルカーボネートの量は0.05モルである。この結晶性プレポリマーのMnは3800、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は40/60であった。

【0073】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、重合時間を18時間とする以外は実施例1と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw46000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は6/94の、末端ヒドロキシル基の少ない芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0074】

【実施例4】結晶化溶媒として、ビスフェノールAを10.5Wt%含有するアセトンを用いるほかは、実施例1と全く同様にして結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中のジフェニルカーボネートの量は0.8モルである。この結晶性プレポリマーのMnは2300、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は68/32であった。

【0075】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例1と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw13000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は99/1の、実質的に両末端がヒドロキシル末端の芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0076】

【実施例5】ジフェニルカーボネートを86.9g用いる以外は、実施例1と全く同様にして、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造した。得られた非晶性プレポリマーのMnは4200、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は60/40で

あった。このプレポリマー50gに、ビスフェノールAを2.5Wt%含有するアセトン22gを含浸させ、混練して結晶化させた後乾燥し、白色の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中のビスフェノールAの量は0.2モルである。この結晶性プレポリマーのMnは3500、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は67/33であった。

【0077】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例1と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw31000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比が97/3の、実質的に両末端がヒドロキシル末端の芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0078】

【実施例6】ジフェニルカーボネートを100.0g用いる以外は、実施例1と全く同様に、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造した。得られた非晶性プレポリマーのMnは3400、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は15/85であった。このプレポリマー50gに、ビスフェノールAを3.0Wt%含有するアセトン22gを含浸させ、混練して結晶化させた後乾燥し、白色の結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中のビスフェノールAの量は0.2モルである。この結晶性プレポリマーのMnは2900、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は29/71であった。

【0079】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例1と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw17000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比が2/98の、末端ヒドロキシル基の少ない耐熱性の良好な芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0080】

【実施例7】実施例5と同様の方法で得た非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー50gを、ビスフェノールAを0.8Wt%含有するアセトン74g中に、浸せき、撹はんして結晶化させた後乾燥し、白色の結晶性ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中のビスフェノールAの量は0.18モルである。この結晶性プレポリマーのMnは2900、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は28/72であった。

【0081】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例5と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw16500、末端ヒドロキシル基と末端

フェニルカーボネート基のモル比が2/98の、末端ヒドロキシル基の少ない耐熱性の良好な芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0082】

【実施例8】結晶化溶媒として、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを2.9Wt%含有するアセトンを用いるほかは、実施例1と全く同様にして結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中の1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンの量は0.16モルである。この結晶性プレポリマーのMnは3400、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は50/50であった。

【0083】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例1と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw60000の高分子量の芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0084】

【実施例9】ビスフェノールAのかわりに、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン124gを用いる以外は、実施例1と全く同様に、非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。得られた非晶性プレポリマーのMnは4000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は41/59であった。このプレポリマー50gを用いて、実施例1と全く同様の方法で結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。非晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマー1モルに対する、アセトン中のジフェニルカーボネートの量は0.2モルである。この結晶性プレポリマーのMnは3400、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比は34/46であった。

【0085】この結晶性芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例1と全く同様に固相重合を行ったところ、Mw31000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基のモル比が4/96の、ヒドロキシル末端の少ない芳香族ポリカーボネートが得られた。

【0086】

【発明の効果】本発明の方法により、結晶性ポリカーボネートプレポリマーのOH%を容易にコントロールする事が可能である。この結晶性ポリカーボネートプレポリマーを用いて固相重合する事により、エンジニアリングプラスチックとして有用な、末端ヒドロキシル基の少ない芳香族ポリカーボネートや、ポリマーアロイなどに有用な、実質的に両末端がヒドロキシル基の芳香族ポリカーボネートを得る事ができる。

【0087】また、本発明の方法により、結晶性ポリカ

ーボネートプレポリマーのOH%を50%付近にコントロールする事も可能であり、この結晶性ポリカーボネー*

*トプレポリマーを用いて固相重合を行えば、高分子量の芳香族ポリカーボネートを有利に得ることができる。